不可逆過程の古典的及び量子的変分原理(「非線型非平衡状態の統計力学」報告)

ただし　　$A = e^{-\frac{V}{T}} \frac{\partial}{\partial x} e^{\frac{V}{T}}$

という連分数表示が成立つ。この導出には，Gauss - Markoffian 過程の演算子

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(p + T\frac{\partial}{\partial p}\right)$$

の国有関数がHermite多項式によって与えられることを利用すればよい。連分数表示は，ある見通しのよさと，数値計算上の利便をもつ。

§3，2次光学過程と中間状態のランダム変調

ラマン効果，2光子遷移等は電磁場に対する物質の3次のレスポンスである。そのような高次のレスポンスを，線型レスポンス理論の拡張として扱うことは興味ある問題であるが，もちろん線型の場合にはない種々の複雑さを含んでいる。たとえば共鳴ラマン効果と，ルミネッセンスの関係などは近年議論の多いところである。中間状態が確率過程として変調されるものとしてこの問題を以前取扱ったが，充分な結果に達しなかった（高河原：修士論文1974）。最近またこの問題を取上げているので，わかったこと，わからないことを二三コメントした。

不可逆過程の古典的及び量子的変分原理

名大工　中　野　藤　生

§序言

ボルツマン方程式に，不可逆過程の典型的性格が少からず反映している。とくに定常状態におけるエントロピー生成率に関連した変分原理はその最も基本的なものである。その内容をできるだけ簡潔十分に述べておきたい。

ボルツマン方程式という現象論的段階を越えて原子力学的段階にまでさかのぼるとき，変分原理がどのように修正されるかという点を次に論ずる。原子力学的段階の基本方程

式としてはノイマン方程式が現れ，変分原理の形式はボルツマン方程式の場合の拡張とも考えられ，相互の対応物が一々存在しているが，それにもかかわらず重要な本質的相違が存在する。ボルツマン方程式の場合とは違って，変分原理は極値問題ではなく，停留値問題として現れる。このことはノイマン方程式が，ボルツマン方程式のように確率的記述をこととするものではなく，力学的記述に留るものであることを反映している。その力学的変分原理を近似的に解くことは，熱力学的混沌化につながり，変分原理はボルツマン方程式の場合のものに帰着し，極値問題になる。情報の簡素化が力学の熱力学化を引き起し，力学的原理が熱力学的原理に変質していくのである。相互に時間反転の操作によって変換される状態が対になって変分の表式に現れることも注目される点である。

終に Onsager や Prigogine の変分原理との関連について触れておく。また Gunn 効果に Prigogine の変分原理を適用した Ridley の所論に対する疑念を述べる。

§ ボルツマン方程式の問題

ボルツマン方程式は分布関数 $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ に対して ($\mathbf{p}$は運動量， $\mathbf{r}$は座標， tは時間を表す。 $\mathbf{p}$の代りに波数 $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ も用いる)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + e\mathbf{E}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = \frac{\partial t_0}{\partial \varepsilon} L\phi \tag{1}$$

のように書き表される。ここでは固体内伝導電子について書いたわけで， m, e, ε は電子の質量，電荷及びエネルギー $\varepsilon = \mathbf{p}^2/2m = \hbar^2 k^2/2m$， $f_0 = f_0(\varepsilon)$ は fの熱平衡分布 (フェルミ分布) を表す。 ϕは分布関数 fの f_0からの距りを表し，

$$f = f_0(\varepsilon) - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\phi \tag{2}$$

が成り立つ。 (1)の右辺は衝突項を表し，線型応答を論ずるのであるから， Lは ϕに作用する線型演算子である。例えば不純物原子による電子の散乱の場合には，

$$(L\phi)_k = \sum_{k'} \frac{2\pi}{h} |\langle \mathbf{k}|v|\mathbf{k}'\rangle|^2 \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_{k'})(\phi_k - \phi_{k'}) \tag{3}$$

のように表される。 $\langle \mathbf{k}|v|\mathbf{k}'\rangle$ は不純物ポテンシャルの行列成分を示す。定常状態をを考えて， (2)を (1)に代入すると，

$$L\phi = p \equiv \mathbf{x}_1 \cdot \mathbf{j} + \mathbf{x}_2 \cdot \mathbf{q} = \mathbf{x}_1' \cdot \mathbf{j} + \mathbf{x}_2' \cdot \mathbf{w} \tag{4}$$

が導かれる。各記号の意味は

$$\begin{aligned} &\mathbf{j} = \frac{e}{m}\mathbf{p}, \quad \mathbf{q} = \frac{\varepsilon - \mu}{m}\mathbf{p}, \quad \mathbf{w} = \frac{\varepsilon}{m}\mathbf{p}, \\ &\mathbf{x}_1 = \mathbf{E} - \frac{1}{e}\nabla\mu, \quad \mathbf{x}_1' = \mathbf{E} - \frac{T}{e}\nabla\frac{\mu}{T}, \quad \mathbf{x}_2 = \mathbf{x}_2' = -\frac{1}{T}\nabla T \end{aligned} \tag{5}$$

である（T，μは温度および化学ポテンシャル）。

$$\phi = \mathbf{x}_1 \cdot \phi_1 + \mathbf{x}_2 \cdot \phi_2 \tag{6}$$

を (4) に代入すると，

$$L\phi_1 = \mathbf{j}, \quad L\phi_2 = \mathbf{q} \tag{7}$$

が導かれる。内積

$$(\phi, \psi) = -\sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \phi_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} \tag{8}$$

を定義すると，体系に現れる電流および熱流は $\mathbf{J} = (\phi, \mathbf{j})$，$\mathbf{Q} = (\phi, \mathbf{q})$ によって与えられ，

$$\left.\begin{aligned} &\mathbf{J} = \mathbf{L}_{11} \cdot \mathbf{x}_1 + \mathbf{L}_{12} \cdot \mathbf{x}_2, \quad \mathbf{Q} = \mathbf{L}_{21} \cdot \mathbf{x}_1 + \mathbf{L}_{22} \cdot \mathbf{x}_2 \\ &\mathbf{L}_{ij} = (\phi_i, L\phi_1) \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

が導かれる。Lについては (3) の例からも分るように

$$(\phi, L\psi) = (\psi, L\phi), \quad (\phi, L\phi) \geq 0 \tag{10}$$

が成り立つ（自己共役性と正値定符号性）。したがってジアジクス $\mathbf{L}_{ij}$ 各成分に対して

$$L_{ij}^{\mu\nu} = L_{ji}^{\nu\mu} \tag{11}$$

が成り立つ（相互関係）。(10) に基いて変分原理

(I)　$(\phi, L\phi) = (\phi, p)$ の条件下で $(\phi, L\phi)$ =最大，

(II)　$2(p, \phi) - (\phi, L\phi)$ =最大

(Ⅲ)　$(p, \phi)^2/(\phi_1, L\phi)=$最大　(12)

(Ⅲ′)　$(\phi, L\phi)/(p, \phi)=$最小

が導かれ，これらの極値を与える ϕ は(4)を増すのである。[1] $p=j\mu$ の場合，最大値は電気伝導率，最小値は比抵抗に等しい。衝突演算子Lが2部分から成る $(L=L_a+L_b)^*$ とき，(Ⅲ′)から $\rho\geq\rho_a+\rho_b$ が結論される（ρ はLの体系の比抵抗，ρa，ρ_b は L_a のみ，L_b のみの体系の比抵抗を表す）。等号の成り立つことをMatthiessen則[2] というが，それは＊の成り立つ限り，破れるはずである。磁場Hが存在する場合にはLは

$$L(H)=L+M(H),\quad M(H)\equiv\frac{e}{mc}(\mathbf{k}\times H)\cdot\frac{\partial}{\partial\mathbf{k}}\phi \tag{13}$$

に取換えられることになる。(10)に代って

$$(\phi, L(H)\phi)=(\psi, L(-H)\phi) \tag{14}$$

が成り立つのみで（(11)は $L_{ij}^{\mu\nu}(H)=L_{ji}^{\nu\mu}(-H)$ に変る），極値問題(12)は停留値問題に留ることになる。

エントロピーの表式

$$S=-k\sum_{\mathbf{p}}(f_{\mathbf{p}}\ln f_{\mathbf{p}}+(1-f_{\mathbf{p}})\ln(1-f_{\mathbf{p}}))$$

に基いて，(12)に現れる表式は

$$(\phi,L\phi)/T=(\frac{\partial s}{\partial t}),\quad(\phi,L\phi)/T=-(\frac{\partial s}{\partial t})_c \tag{15}$$

のように表されることが示される。$(\partial s/\partial t)_c$ は衝突項 $(\partial f/\partial t)_c\equiv(\partial f_0/\partial\epsilon)L\phi$ に基く，$(\partial S/\partial t)_d$ は流動項 $(\partial f/\partial t)_d\equiv(\partial f_0/\partial\epsilon)p$ に基くエントロピー変化率表す。これから変分原理の熱力学的意味が理解される。電子の分布だけでなく，フォノンの分布も電場や温度勾配の影響を受ける場合にも，理論形式は全く変らない。[3]

§　ノイマン方程式の問題[4]

密度行列 ρ に関するノイマン方程式

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\frac{i}{h}[\mathscr{H}, \rho]=\frac{i}{\hbar}[\mathbf{P}\cdot\mathbf{E}_t, \rho] \tag{16}$$

を（電場 $\mathbf{E}_t$ がかゝっている），ρ と局所平衡形

$$\rho_L = K\exp\left[-\beta\mathcal{K} - \xi N - \sum_{\mathbf{k}}(\beta_{\mathbf{k}} u_{-k} + \xi_k n_{-k})\right] \tag{17}$$

との差（ u_k，n_k はエネルギー密度，粒子のフーリエ成分，$\beta_{\mathbf{k}}$，$\xi_{\mathbf{k}}$ もフーリエ成分）

$$\rho_1 = \rho - \rho_L = -\int_0^{\beta} d\lambda \rho_c e^{\lambda\mathcal{H}} \phi e^{-\lambda\mathcal{H}} \tag{18}$$

に関して整理すると，

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\left[\mathcal{H}, \phi\right] = P \tag{20}$$

となる（ $s \to +0$ ）。内積

$$<\phi, \psi> = -\int_0^{\beta} d\lambda\, T_r(\bar{\phi}\rho_c e^{\lambda\mathcal{H}}\psi e^{-\lambda\mathcal{H}}) \tag{21}$$

が定義される。$\bar{\phi}$ は ϕ に時間反転操作を施して得られる演算子である。これに対して

$$<\phi, \psi> = <\psi, \phi>^{-} \tag{22}$$

が成り立つ。$<\quad>^{-}$ は時間反転系について定義された内積である。$<\phi, L\psi>$ については

$$<\psi, L\phi> = <\phi, L^{-}\psi>^{-} \tag{23}$$

が成り立つ。L^{-} は時間反転系に対して (20) によって定義される。(22)，(23) はこの演算子空間がヒルベルト空間を形成することを示す（量子力学の波動関数の空間と相似）。(20) を解くことは，変分原理

$$W = 2<P, \phi> - <\phi, L\phi> = \text{停留} \tag{24}$$

を解くことに同等である。１体問題的記述においては，$\phi = \Sigma <\mathbf{k}|\phi|\mathbf{k}'> a_{\mathbf{k}}^{+} a_{\mathbf{k}'}$ の行列要素 $<k|\phi|k'>$ に対して，内積は

$$<\phi, \psi> = -\,tr((1-f_0)\phi f_0 e^{\lambda\mathcal{H}}\psi e^{-\lambda\mathcal{H}}) \tag{25}$$

となり，ϕ は１体の密度行列 $<\mathbf{k}|f|\mathbf{k}'> = Tr\,(a_{\mathbf{k}}\rho a_{\mathbf{k}'}^{+})$ から

$$f = f_0 + \int_0^{\beta} d\lambda (1 - f_0) e^{\lambda \mathcal{H}} f_0 \phi e^{-\lambda \mathcal{H}} \tag{26}$$

によって導かれるものでもある。(26)の対角要素は(2)式に他ならない。1体記述における(24)式のWについて停留条件$\partial W/\partial < \mathbf{k} | \phi | \mathbf{k}' > = 0$ を用いて，ϕの非対角要素を消去し，対角要素$< \mathbf{k} | \phi | \mathbf{k} >$を$\phi_{\mathbf{k}}$と記すと，(25)は

$$W = 2(P, \phi) - (\phi, L\phi) = \text{最大} \tag{27}$$

すなわち変分原理(12)に帰着する。情報を遂一的にせず，変分式Wを部分情報に短絡させると，極値問題が現れる(確率概念，エントロピー概念の実態化)。

§ 終に一こと。

前2節の変分原理はOnsagerの変分原理[5]と同形である。考えの基礎は異っているが。Prigogineの変分原理[6]はこれと別の段階のものである。前者では(9)式(一般化して書く)

$$J_i = \sum_i L_{ij} X_j , \qquad L_{ij} = L_{ji} \tag{28}$$

が結論であるが，後者ではこれが前提となる。エントロピ発生率は(28)を用いると，

$$P = \frac{\partial s}{\partial t} = \sum_{i=1} X_i J_i = \sum L_{ij} X_i X_j \tag{29}$$

となり，安定な定常状態ではPが最少になっているというのがプリゴジンの原理である。この原理は線型関係(28)を前提としているが，Ridleyはこの原理に基いて非線型の問題(Gunn効果)を論じている[7]。したがってその結論には疑問がある。

引　　用

1) K. Umeda, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **39**, (1942), 342. の他下記4)の1番目の論文の引用文献参照。
2) Wilson, The Theory of Metals (Cambridge Univ. Press, 1953).
3) J. Ziman, Electrons anad Phonons (Oxford at the Clarendon Press).
4) H. Nakano, Proc. Phys. Soc. **82** (1963), 757; Prog. Theor. Phys. **37** (1967), 52, **49** (1973), 1503.

5) L. Onsager, Phys. Rev. **37** (1931), 405: **38** (1931), 2265.
N. Hashitsume, Prog. Theor. Phys. **8** (1952), 461: **15** (1956), 369.
L. Onsager and S. Machlup, Phys. Rev. **91** (1953), 1505.
6) I. Prigogine, Introduction to Theormodynamics of Irreversible Processes (1955).
7) B. Ridley, Proc. Phys. Soc. **82** (1963), 954.

「非線型緩和について」

東大理　鈴　木　増　雄

非線型緩和に関して最近考えた次のような3つの事についてお話した。

1. 不安定点からの緩和
2. System－size展開と，リャプーノフ関数及びH－定理
3. 線型及び非線型臨界緩和指数について

1. 最近，久保[1)－3)]によって提唱された示量性の仮設に対するミクロな基礎づけ[4)－8)]及び巨視的な立場からの偏微分方程式論的な示量性の証明が与えられた。[9)] これは，van Kampen[10)]の system－size 展開の拡張にもなっている。ここでは，示量性のワクの中で，即ち，分布関数に対する熱力学的極限をとるという漸近評価の範囲内で，T_c 以下に対しても，時間が充分経過した後では，平衡分布（又は定常分布）に近づくことを示した。[9)] 特に，初期分布が不安定な場合は，非常に扱いにくゝて難かしい問題であるが，それを取り扱う一つの方法を提案した。それは，確率変数Xを複素平面上に拡張して，$\xi = X^2$ と変数変換した新しい ξ 一平面の全軸上での most probable path $\mu(t)$ を追いかけてやると，$t \to \infty$ で $\mu(t) \to \mu_{eq}$ になり，分布も定常分布に近づくことが示せる。但し，これが本当に物理的な過程に対応に対応しているのか，単なる数学的な解に過ぎないのかは，今後の研究にまたねばならない。もう少し詳しくは，文献9)を参照して下さい。